



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06084516 A**(43) Date of publication of application: **25.03.94**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/58****H01M 4/02****H01M 10/40**(21) Application number: **04235875**(22) Date of filing: **03.09.92**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor:  
**ITO TSUKANE**  
**TERASHI KAZUO**  
**HARADA ATSUSHI****(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve collecting efficiency and the safety of a cell by coating the surface of graphite as negative electrode material with an amorphous coke layer.

**CONSTITUTION:** A nonaqueous electrolyte secondary cell is composed of a positive electrode mainly made of a lithium-containing composite oxide, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode. In the negative electrode, the surface of graphite, whose  $d_{002}$  value of a lattice plane, (002) plane, spacing by X-ray diffraction is 3.354Å or more and the dimension of a crystal in a C axis is 200Å or more, is coated by an amorphous cake layer, or the coke layer, whose  $d_{002}$  value of the lattice

plane, (002) plane, spacing by the X-ray diffraction is 3.43Å or more and the dimension of the crystal in the C axis is 200Å or less. Thereby, it is possible to improve collecting efficiency, and suppress the increase of cell internal pressure accompanying gas generation resulting from electrolyte decomposition, and the like during the process of full charging, and the like.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-84516

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-235875

(22)出願日 平成4年(1992)9月3日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 伊藤 東

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 寺司 和生

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 原田 淳

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

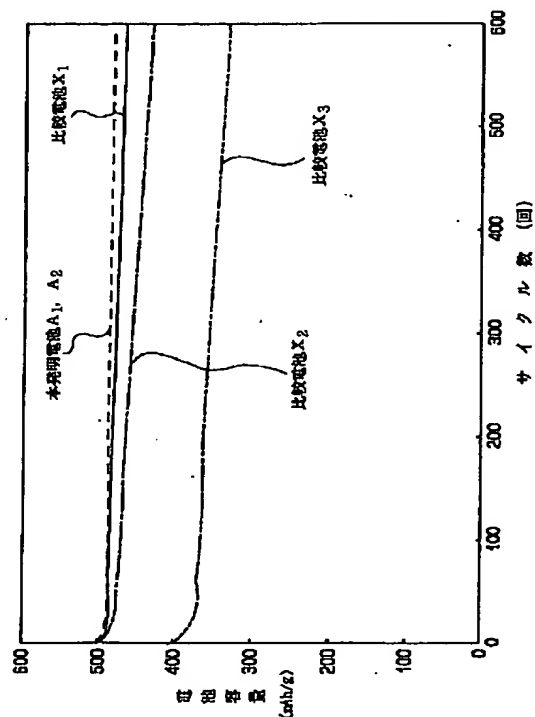
(74)代理人 弁理士 西野 卓嗣

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 負極材料と芯体との接合性を向上させると共に、集電効率の向上をはかることを目的とする。

【構成】 本発明は、リチウム含有複合酸化物を主体とする正極と、非水電解液と、負極とからなる非水電解液二次電池において、前記負極は、黒鉛の表面を、アモルファスカーボン層またはコークス層で被覆したことを特徴とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物を主体とする正極と、非水電解液と、負極とからなる非水電解液二次電池において、前記負極は、X線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.354Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以上の黒鉛の表面を、アモルファスコークス層またはX線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層で被覆したものであることを特徴とした非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記アモルファスコークス層またはX線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層が、還元性雰囲気下でコールタールピッチを焼成することにより形成されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液を用いる二次電池に関するもので、詳しくはその負極材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、リチウム二次電池において負極活物質に金属リチウムが広く使用されている。しかしながら、金属リチウム単体を負極活物質として用いる場合、放電の際にリチウムイオンとなって溶出すると、負極表面が凹凸状となり、充電の際に、リチウムが表面の凸部に集中的に電析して樹枝状に成長する結果、樹枝状に成長したリチウムが正極と接して内部短絡を引き起こしたり、あるいはリチウムが負極表面に苔状に析出して脱落を起こしたりするため、充放電サイクルによる寿命が極めて短いという問題点があった。

【0003】 そこで、負極としてリチウム-アルミニウム等のリチウム合金を使用することが提案された。このリチウム合金を用いると、リチウムが負極表面状に樹枝状あるいは苔状に生成することを抑制し、内部短絡や充放電の繰り返しによる微粉化した負極活物質が負極から脱落するのを防止して、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0004】 しかしながら、リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金は、非常に硬質なので、電極に形成するために、リチウム合金を曲げたり、巻き取ったりすることが困難であり、扁平型等の限られた形状の電池でしか使用することができないという問題点があった。

【0005】 そこで、さらに上記問題点を解決するために、特開昭57-208079号公報、特開昭63-24555号公報に可撓性に優れ、充放電サイクルの繰り返しに伴う苔状のリチウムが電析する恐れがない負極材料として黒鉛が提案されている。

【0006】 しかしながら、負極材料に黒鉛を使用する

場合、黒鉛の自己潤滑性のためと推定される導電芯体界面との接着性に多少難が有り、集電効率が低下する。

【0007】 さらに、負極材料に黒鉛を用いた電池では、電池が満充電に達したとき、つまり、リチウムイオンをドープした状態では、高温時の熱安定性に欠けることが多少ある等の問題点があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような問題点を解決し、集電効率の向上と、満充電時等での電解液の分解等によるガス発生に伴う電池内圧の上昇を抑制して、電池の安全性向上を計るものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解液二次電池は、リチウム含有複合酸化物を主体とする正極と、非水電解液と、負極とからなる非水電解液二次電池において、前記負極は、X線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.354Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以上の黒鉛の表面を、アモルファスコークス層またはX線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層で被覆したものである。

【0010】 また、前記アモルファスコークス層またはX線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層は、還元性雰囲気下でコールタールピッチを焼成することにより形成したものである。

## 【0011】

【作用】 本発明による非水電解液二次電池では、負極材料として、黒鉛とコールタールピッチとの混合物を使用し、黒鉛の表面をアモルファスコークス層あるいはコークス層で被覆することによって、負極材料と芯体との接合性を向上することができるので、集電効率が上がり、電池特性が向上するものである。

## 【0012】

## 【実施例】

〔実施例1〕 負極材料として、天然黒鉛に対してコールタールピッチを重量比で7:3の割合で混合して、160℃で1時間熱混合した後、加圧してペレット状に成形した。その後、この成形したペレットを磁性ルツボに入れる。さらに、この磁性ルツボ内に、新たに天然黒鉛を入れることによって、成形したペレットを外気と遮断し且つ磁性ルツボ内にアルゴンガスを混入して、アルゴン雰囲気にした。そして、昇温速度100℃/hで250℃まで昇温して、4時間焼成した後、再び昇温速度100℃/hで50℃昇温して300℃で4時間焼成するという繰り返しを800℃まで行って、黒鉛表面にアモルファスコークス層が一様に生成した試料を得た。この試料を粉砕して、平均粒子径5~25μmの粉末とし、結着剤としてあらかじめN-メチル-2-ピロリドンに溶

かしたポリフッ化ビニリデン (PVdF) を固形分として15重量部となるように加え、スラリーとした。このスラリーを厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に両面塗布して、乾燥後、ローラプレス機により圧延して、負極a<sub>1</sub>を作製した。

【0013】〔実施例2〕負極材料として、天然黒鉛に対してコールタールピッチを重量比で7:3の割合で混合して、160℃で1時間熱混合した後、加圧してペレット状に成形した。その後、この成形したペレットを磁性ルツボに入れる。さらに、この磁性ルツボ内に、新たに天然黒鉛を入れることによって、成形したペレットを外気と遮断し且つ磁性ルツボ内にアルゴンガスを混入して、アルゴン雰囲気にした。そして、昇温速度50℃/hで250℃まで昇温して、8時間焼成した後、再び昇温速度100℃/hで50℃昇温して300℃で8時間焼成するという繰り返しを800℃まで行って、黒鉛表面にX線回折による格子面(002)面の面間隔のd<sub>002</sub>値が3.45Å以上、C軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層が一様に生成した試料を得た。この試料を粉砕して、平均粒子径5~25 $\mu$ mの粉末として、負極材料として用いる以外は、実施例1と同様にして負極a<sub>2</sub>を作製した。

【0014】〔比較例1〕負極材料として、平均粒子径5~25 $\mu$ m、X線回折における格子面(002)面のd<sub>002</sub>値が3.35Å、C軸方向の結晶子の大きさが2290Åの天然黒鉛粉末と、同様の平均粒子径、X線回折における格子面(002)面のd<sub>002</sub>値が3.46~3.48Å、C軸方向の結晶子の大きさが15~25Åのコークスを添加率10%で乾式混合し、結着剤としてあらかじめN-メチル-2-ピロリドンに溶かしたPVdFを固形分として15重量部となるように加え、スラリーとした。このスラリーを厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に両面塗布して、乾燥後、ローラプレス機により圧延して、\*

\*負極x<sub>1</sub>を作製した。

【0015】〔比較例2〕コークスの添加率を20%にする以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>2</sub>を作製した。

【0016】〔比較例3〕コークスの添加率を30%にする以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>3</sub>を作製した。

【0017】〔比較例4〕コークスの添加率を40%にする以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>4</sub>を作製した。

【0018】〔比較例5〕コークスの添加率を50%にする以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>5</sub>を作製した。

【0019】〔比較例6〕コークスの添加率を60%にする以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>6</sub>を作製した。

【0020】〔比較例7〕コークスの添加率を70%にする以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>7</sub>を作製した。

【0021】〔比較例8〕負極材料として、平均粒子径5~25 $\mu$ m、X線回折における格子面(002)面のd<sub>002</sub>値が3.35Å、C軸方向の結晶子の大きさが2290Åの天然黒鉛を用いる以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>8</sub>を作製した。

【0022】〔比較例9〕負極材料として、平均粒子径5~25 $\mu$ m、X線回折における格子面(002)面のd<sub>002</sub>値が3.46~3.48Å、C軸方向の結晶子の大きさが15~25Åの石油系コークスを用いる以外は、比較例1と同様にして、負極x<sub>9</sub>を作製した。

【0023】〔実験1〕各負極について、剥離強度試験と充放電特性の結果を表1、図1及び図2に示した。

【0024】

【表1】

5

6

	剥がれ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	放電容量(EC/DMC) (mAh/g)	初期充放電効率 (%)	初期充放電効率 200以降 (%)	放電容量(PC/DMC) (mAh/g)	初期充放電効率 (%)	初期充放電効率 200以降 (%)
負極a <sub>1</sub>	4.52	367	90	100	365	89	100
負極a <sub>2</sub>	4.38	367	90	100	365	89	100
負極x <sub>1</sub>	0.87	368	91	100	80	10	20
負極x <sub>2</sub>	0.95	358	90	100	220	20	60
負極x <sub>3</sub>	1.62	330	89	100	246	63	85
負極x <sub>4</sub>	2.16	315	87	100	288	68	95
負極x <sub>5</sub>	2.08	290	82	100	260	65	98
負極x <sub>6</sub>	2.12	260	80	100	200	65	99
負極x <sub>7</sub>	2.16	230	75	100	185	66	99
負極x <sub>8</sub>	0.86	370	92	100	0	0	0
負極x <sub>9</sub>	2.20	200	72	100	180	70	100

【0025】充放電特性は、作用極に負極a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、x<sub>1</sub>、及びx<sub>9</sub>をそれぞれ用いて、対極と参照極には、金属リチウムを用い、電解液に1mol/dm<sup>3</sup>、LiPF<sub>6</sub>、EC/DMC及び1mol/dm<sup>3</sup>、LiPF<sub>6</sub>、PC/DMCの二種類を用いて、ピーカセルを組み立て測定した。図1にEC系の電解液を用いた場合、図2に、PC系の電解液を用いた場合の充放電特性を示す。

【0026】表1から判るように、負極a<sub>1</sub>及びa<sub>2</sub>においては、負極x<sub>9</sub>以上の接合性が得られた。黒鉛のみを活物質として使用した負極x<sub>8</sub>は、剥がれ強度において最も小さな値を示し、わずかな力でも剥がれるので、細心の注意を必要とした。

【0027】次に、図1及び図2から判るように、EC系の電解液中では、負極x<sub>8</sub>は理想的な充放電特性を示しているが、PC系の電解液中では、約1.0V付近から電位が下がらず充電できないことが判る。

【0028】これに対して負極a<sub>1</sub>及びa<sub>2</sub>では、EC系及びPC系どちらの電解液系でも十分な充放電特性を示している。

\*【0029】負極a<sub>1</sub>及びa<sub>2</sub>においては、接合性も非常に高く、EC系、PC系の電解液どちらにおいても、非常に高い放電容量を示している。

【0030】これは、負極a<sub>1</sub>及びa<sub>2</sub>の黒鉛表面に第二成分であるアモルファスカーボン層あるいはコークス層が一様に生成したことにより、副反応である電解液の分解が抑えられたために放電容量が高く、さらに、初期充放電効率が高かったと考えられる。また、EC系電解液で満充電した場合、PC系電解液中での加熱によってもガス発生が認められなかったのに対して、負極x<sub>8</sub>はガス発生が認められた。

【0031】これより、負極a<sub>1</sub>及びa<sub>2</sub>では、満充電による高温時に電解液を分解してガスを発生することを防止でき、したがって、この負極を電池に組み込んだときにガス発生に伴う電池内圧の上昇を抑制することができる。

【0032】〔実施例3〕市販の四三酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)と炭酸リチウムを原子比1:1になるように充分混合した後、空気中で600℃で6時間焼成した後、粉砕混合し、さらに850℃で12時間焼成して、リチ

ウムコバルト複合酸化物  $\text{LiCoO}_2$  を合成し正極活物質とした。

【0033】上述の正極活物質を85重量部とり、人造黒鉛粉末8重量部とカーボンブラック2重量部とを充分混合した後、N-メチル-2-ピロリドンに溶かしたPVdFを固形分として5重量部となるように加えスラリーとした。

【0034】この正極スラリーを長さ355mm、幅40mm、厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔上に両面塗布して、乾燥後、ローラープレス機により圧延して、端部にニッケルのリードスポット溶接して、110℃で3時間真空乾燥処理して、正極板を作製した。

【0035】また、負極 $a_1$ の端部にニッケルのリードをスポット溶接して110℃で3時間真空乾燥して、負極板を作製した。

【0036】上記正極板と負極板とを厚さ25 $\mu\text{m}$ の多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して捲回して渦巻電極体とした。この渦巻電極体をニッケルメッキを施した鉄製の外装缶に入れ、電解液を注入した後、ガスケットを介して封口体で外装缶を封口して、円筒型の本発明電池 $A_1$ を作製した。

【0037】尚、電解液には、1mol/dm<sup>3</sup>の濃度になるように $\text{LiPF}_6$ をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液に溶かしたものを使用した。

【0038】〔実施例4〕負極 $a_1$ を用いて負極板を作製する以外は、実施例3と同様にして、本発明電池 $A_1$ を作製した。

【0039】〔比較例10〕負極 $x_1$ を用いて負極板を作製する以外は、実施例3と同様にして、比較電池 $X_1$ を作製した。

【0040】〔比較例11〕負極 $x_2$ を用いて負極板を作製する以外は、実施例3と同様にして、比較電池 $X_2$ を作製した。

【0041】〔比較例12〕負極 $x_3$ を用いて負極板を作製する以外は、実施例3と同様にして、比較電池 $X_3$ を作製した。

【0042】〔実験2〕次に、各電池を用いて、放電容量の測定を行った。この時の条件は、室温で200mAの充電電流で電池電圧が4.1Vに達するまで充電した後、200mAの放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電するものである。この結果を図3に示した。また、図4は上記一連の充放電を繰り返したサイクル特性を示すものである。

【0043】図3及び図4から、本発明電池 $A_1$ 及び $A_2$ は、比較電池 $X_2$ と同等の500mA以上の放電容量が得られている。ここで、比較電池 $X_3$ では、電池容量は

\* 本発明電池 $A_1$ 及び $A_2$ に比べて、非常に低い値になっている。さらに、サイクル特性において、比較電池 $X_1 \sim X_3$ は、サイクル数が進むに連れて、放電容量が低下しているが、本発明電池 $A_1$ 及び $A_2$ は、サイクル数が増加しても初期の放電容量からあまり低下していないことが判る。

【0044】これは、負極における剥がれ強度（接合性）に関係すると考えられる。比較電池 $X_1$ のように負極材料として、ただ単に黒鉛とコークスを混合させるだけではなく、本発明電池 $A_1$ 及び $A_2$ のように、黒鉛の表面をアモルファスコークスあるいはコークスで被覆することにより、非常に良好に負極材料と芯体とを接合させることができ、剥がれ強度を向上させることができる。

【0045】つまり、剥がれ強度が高いことは、充放電を繰り返しても、芯体と負極材料とが剥がれないので、放電による集電不良部等がなくなるため、放電容量が低下しないと考えられる。

【0046】さらに、図3の放電特性より、本発明電池では、放電末期に電池電圧が徐々に低下していくことから、比較電池 $X_2$ では困難であった、残存容量の検出が容易にできるようになった。

【0047】

【発明の効果】負極材料として、X線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.354Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以上の黒鉛の表面を、アモルファスコークス層またはX線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークスで被覆したことにより、高電圧、高容量を有し、且つ負極材料と芯体との接合性が高いために、集電効率等に優れた非水電解液二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】EC系電解液中における充放電特性を示す図である。

【図2】PC系電解液中における充放電特性を示す図である。

【図3】本発明電池と比較電池の放電特性を示す図である。

【図4】本発明電池と比較電池のサイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

$a_1$ 、 $a_2$ ・・・負極

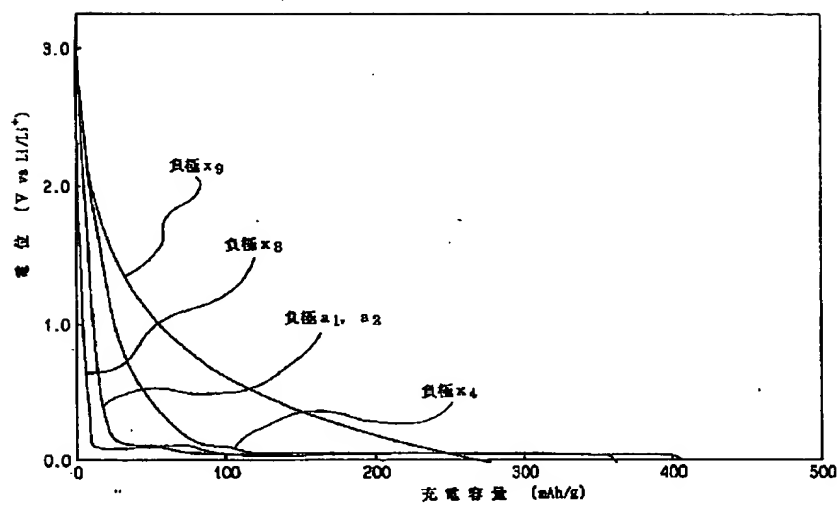
$x_1 \sim x_3$ ・・・負極

$A_1$ 、 $A_2$ ・・・本発明電池

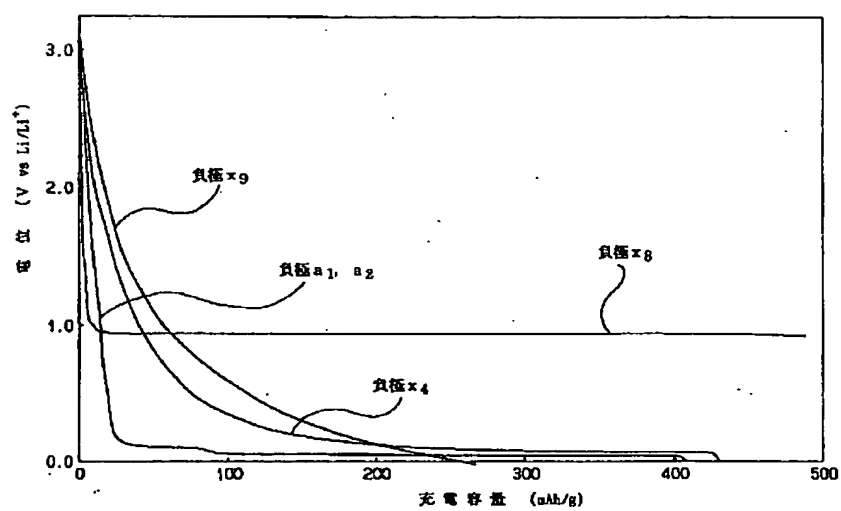
$X_1 \sim X_3$ ・・・比較電池

\*

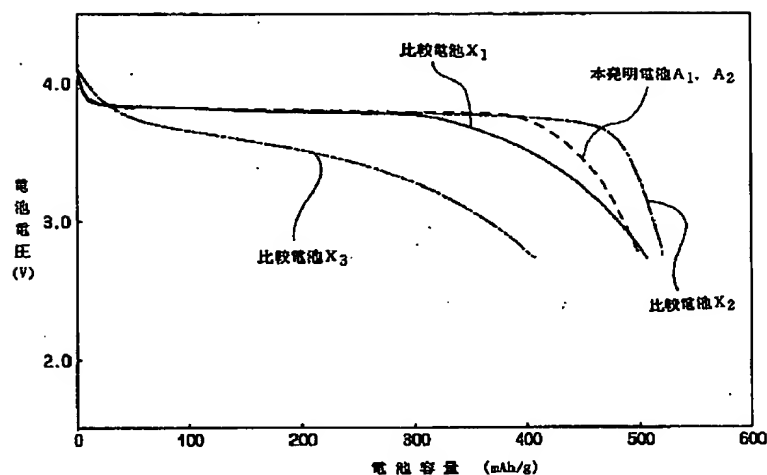
【図1】



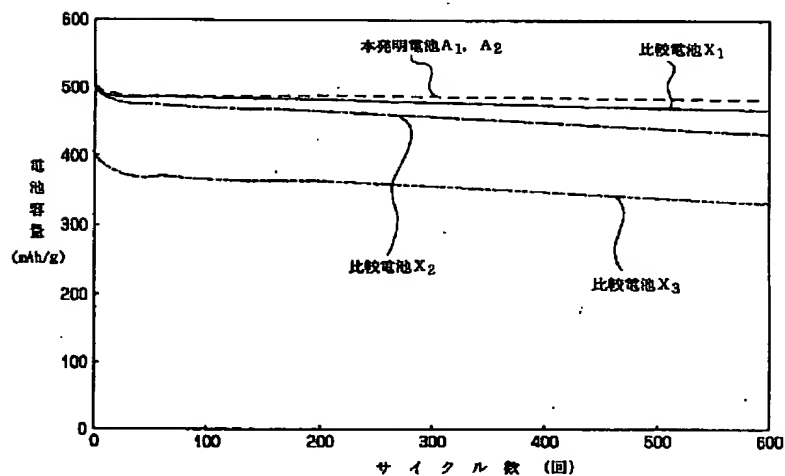
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年5月10日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物を主体とする正極と、非水電解液と、負極とからなる非水電解液二次電池において、前記負極は、X線回折による格子面（00

2）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.354 Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200 Å以上の黒鉛の表面を、アモルファスカーボン層またはX線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43 Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200 Å以下のコークス層で被覆したものであることを特徴とした非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記アモルファスカーボン層またはX線回折による格子面（002）面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43 Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200 Å以下のコークス層が、還元性雰囲気下でコールタールビ



ッチを焼成することにより形成されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、リチウム含有複合酸化物を主体とする正極と、非水電解液と、負極とからなる非水電解液二次電池において、前記負極は、X線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.354Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以上の黒鉛の表面を、アモルファスカーボン層またはX線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層で被覆したものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】また、前記アモルファスカーボン層またはX線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークス層は、還元性雰囲気下でコールタールピッチを焼成することにより形成したものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【作用】本発明による非水電解液二次電池では、負極材料として、黒鉛とコールタールピッチとの混合物を使用し、黒鉛の表面をアモルファスカーボン層あるいはコークス層で被覆することによって、負極材料と芯体との接合性を向上することができるので、集電効率が上がり、電池特性が向上するものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【実施例】

【実施例1】負極材料として、天然黒鉛に対してコールタールピッチを重量比で7:3の割合で混合して、160℃で1時間熱混合した後、加圧してペレット状に成形した。その後、この成形したペレットを磁性ルツボに入れる。さらに、この磁性ルツボ内に、新たに天然黒鉛を入れることによって、成形したペレットを外気と遮断し且つ磁性ルツボ内にアルゴンガスを混入して、アルゴン雰囲気にした。そして、昇温速度100℃/hで250℃まで昇温して、4時間焼成した後、再び昇温速度100℃/hで50℃昇温して300℃で4時間焼成するという繰り返しを800℃まで行って、黒鉛表面にアモルファスカーボン層が一様に生成した試料を得た。この試料を粉碎して、平均粒子径5~25μmの粉末とし、結着剤としてあらかじめN-メチル-2-ピロリドンに溶かしたポリフッ化ビニリデン(PVdF)を固形分として15重量部となるように加え、スラリーとした。このスラリーを厚さ18μmの銅箔上に両面塗布して、乾燥後、ローラプレス機により圧延して、負極a<sub>1</sub>を作製した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】これは、負極における剥がれ強度(接合性)に関係すると考えられる。比較電池X<sub>1</sub>のように負極材料として、ただ単に黒鉛とコークスとを混合させるだけではなく、本発明電池A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>のように、黒鉛の表面をアモルファスカーボンあるいはコークスで被覆することにより、非常に良好に負極材料と芯体とを接合させることができ、剥がれ強度を向上させることができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】

【発明の効果】負極材料として、X線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.354Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以上の黒鉛の表面を、アモルファスカーボン層またはX線回折による格子面(002)面の面間隔の $d_{002}$ 値が3.43Å以上でC軸方向の結晶子の大きさが200Å以下のコークスで被覆したことにより、高電圧、高容量を有し、且つ負極材料と芯体との接合性が高いために、集電効率等に優れた非水電解液二次電池が得られる。